

DOCKET NO.: 267332US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Christian WULFF, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/04331

INTERNATIONAL FILING DATE: April 25, 2003

FOR: PREPARATION OF ALKANOL ALKOXYLATES AT OPTIMIZED REACTION
TEMPERATURES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:


COUNTRY
Germany

APPLICATION NO
102 43 362.3

DAY/MONTH/YEAR
18 September 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/04331. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

Pat'd PCT/PTC 11 MAR 2005

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

102 43 362.3

Anmeldetag:

18. September 2002

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Herstellung von Alkanolalkoxyaten bei optimierten
Reaktionstemperaturen

IPC:

C 08 G, C 11 D, B 01 J

REC'D 12 JUN 2003

WIPO PCT

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 15. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wehner

BASF Aktiengesellschaft

18. September 2002
B02/0687 IB/RI/SKo

5

**Herstellung von Alkanolalkoxylaten bei optimierten
Reaktionstemperaturen**

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkoxylats umfassend das Inkontaktbringen mindestens eines Alkylenoxids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung, wobei die Umsetzung bei einer Temperatur von 130°C bis 155°C erfolgt, die Alkoxylate, insbesondere Ethoxylate selbst, sowie die Verwendung derartiger Ethoxylate als Emulgator, Schaumregler oder als Netzmittel für harte Oberflächen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Doppelmetallcyanid-Verbindungen (DMC-Verbindungen) als Katalysatoren zur Umsetzung von Startermolekülen mit aktivem Wasserstoff und Alkylenoxiden, beispielsweise in einer Polymerisationsreaktion eingesetzt werden können. Die Ring-öffnende Polymerisationen von Alkylenoxiden wird beispielsweise in der EP-A 0 892 002, EP-1 0 862 977 und in der EP-A 0 755 716 beschrieben. DMC-Verbindungen weisen bei der Polymerisation von Alkylenoxiden eine hohe Aktivität als Katalysator auf.

Verfahren zur Alkoxylierung von aliphatischen Alkoholen sowie die erhaltenen Alkoxylate sind prinzipiell aus dem Stand der Technik bekannt. In der WO 01/04183 wird beispielsweise ein Verfahren zur Ethoxylierung von hydroxyfunktionellen Starterverbindungen beschrieben, das in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator durchgeführt wird.

Alkoxylate von aliphatischen Alkoholen werden in großem Umfang als Tenside, Emulgatoren oder Schaumdämpfer eingesetzt. Die Benetzungs- und Emulgatoreigenschaften hängen dabei stark von der Art des Alkohols und der Art und Menge der Alkoxid-Addukte ab.

5

WO 94/11330 betrifft Alkoxylate von 2-Propylheptanol und deren Verwendung. In den Alkoxylaten liegt 2-Propylheptanol, zunächst mit 1 bis 6 mol Propylenoxid und sodann mit 1 bis 10 mol Ethylenoxid in Gegenwart von Alkalihydroxiden als Katalysator umgesetzt, vor. Gemäß den Beispielen wird ein zunächst mit 4 mol Propylenoxid und sodann mit 6 mol Ethylenoxid umgesetztes 2-Propylheptanol eingesetzt. Es wird angegeben, dass die Alkylendioxidaddukte ein verbessertes Verhältnis von Schaumverhalten zu Detergenzwirkung zeigen. Ferner ist angegeben, dass die Alkoxylate ein gutes Benetzungsverhalten zeigen. Sie werden in Detergenzzusammensetzungen zur Reinigung von Textilmaterialien eingesetzt. WO 94/11331 betrifft die Verwendung derartiger Alkoxylate.

10

15

US 2,508,036 betrifft ebenfalls die Verwendung von 2-n-Propylheptanolethoxylaten, die 5 bis 15 mol Ethylenoxid enthalten, als Netzmittel in wässrigen Lösungen. Es ist beschrieben, dass die Produkte als Tenside in Waschmitteln eingesetzt werden können.

20

Die DE 102 18 754.1 sowie die DE 102 18 753.3 betreffen die Verwendung von C₁₀-Alkanolalkoxylat-Gemischen, insbesondere Alkanolethoxylat-Gemische, derartige C₁₀-Alkanolalkoxylat-Gemische und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die DE 102 18 752.5 beschreibt ebenfalls Alkoxylat-Gemische und diese enthaltende Waschmittel wie auch Verfahren zur Herstellung der Alkoxylat-Gemische und die Verwendung des Waschmittels zum Waschen oder Reinigen von Textilien.

25

Bei der Alkoxylierung, insbesondere der Ethoxylierung, von Starterverbindungen in Gegenwart von Doppelmetallcyanid-Verbindungen treten insbesondere zwei Schwierigkeiten auf. Zum einen ist die Induktionsphase der Reaktion zum Teil sehr lang, was zu einer Verlängerung der Reaktionszeiten und zu erhöhten Kosten führt, zum anderen lässt die Aktivität des Katalysators während der Reaktion häufig langsam nach bis keine

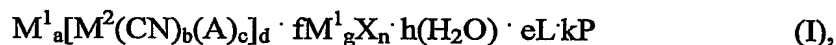
30

ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit mehr vorhanden ist. Damit verläuft die Umsetzung nicht vollständig und die erhaltenen Produkte enthalten Verunreinigungen, beispielsweise Reste der Starterverbindung.

5 Eine Aufgabe der vorliegenden Reaktion bestand daher darin, ein Verfahren zur Alkoxylierung von Starterverbindungen mit verbesserten Reaktionsgeschwindigkeiten, verbessertem Umsatz, verbesserter Katalysator-Stabilität und verkürzter Induktionszeit bereitzustellen.

10 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkoxylats umfassend das Inkontaktbringen mindestens eines Alkylenoxids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I:

15



in der

20 - M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,

25 - M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,

30 - A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,

- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,
- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei $c = 0$ sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind,

wobei die Umsetzung bei einer Temperatur von 130°C bis 155°C erfolgt.

Erfindungsgemäß erfolgt die Umsetzung des mindestens einen Alkylenoxids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid mit mindestens einer Starterverbindung bei einer Temperatur von 130°C bis 155°C, bevorzugt von 140°C bis 155°C, besonders bevorzugt von 140°C bis 150°C.

Die gesamte Umsetzung erfolgt in dem genannten Temperaturbereich. Dies führt dazu, dass die Induktionsphase gegenüber der konventionellen Fahrweise bei niedrigeren Temperaturen verkürzt wird und die Standzeit des Katalysators verbessert wird. Bei höheren Temperaturen als dem genannten Temperaturbereich kann es insbesondere bei der Ethoxylierung zu einer Verschlechterung der Katalysator-Aktivität während der Reaktion kommen. Damit verlaufen die Umsetzungen mit höheren Ausbeuten und Produkte mit

vermindertem Anteil an Restalkohol sowie an alkoxylierten Verbindungen mit niedrigem Alkoxyierungsgrad werden erhalten. Weiterhin erniedrigt sich der Restalkohol-Gehalt überraschenderweise auch bei gleichem Alkoxyierungsgrad der Produkte, wenn man die Reaktionstemperatur auf mindestens 130 °C, bevorzugt mindestens 140 °C erhöht.

5

Die Umsetzung kann dabei bei konstanter Temperatur oder aber mit einem bestimmten Temperaturprofil, beispielsweise einer während der Umsetzung ansteigenden Temperatur, gefahren werden, wobei im vorher definierten Temperaturbereich gearbeitet wird.

10 Prinzipiell ist die Temperatur während der Induktionsperiode frei wählbar. Sie kann jedoch auch während der Induktionsperiode im Bereich von 130°C bis 155°C liegen. Unter einer Induktionsperiode wird verstanden, dass die Alkoxyierungsreaktion nach dem Inkontaktbringen des Alkylenoxids mit der Starterverbindung und der Doppelmetallcyanidverbindung nicht sofort beginnt, sondern um eine gewisse Zeit
15 verzögert ist. Diese Induktionsperiode äußert sich beispielsweise dadurch, dass nach der Dosierung einer kleinen Menge Alkylenoxid ein gewisser Druck im Reaktor entsteht, der für eine gewisse Zeit konstant bleibt und am Ende der Induktionsperiode schnell abfällt. Nach dem Druckabfall ist die Reaktion angesprungen, und die weitere Dosierung des Alkylenoxids kann erfolgen.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren zunächst der Reaktor mit einem Inertgas beaufschlagt und anschließend wird das mindestens eine Alkylenoxid zugegeben. Diese Fahrweise hat den Vorteil, dass, insbesondere wenn das Alkylenoxid Ethylenoxid ist, die Konzentration des Ethylenoxids
25 in der Gasphase so niedrig gehalten werden kann, dass der Gasphasenzerfall des Ethylenoxids reduziert, insbesondere weitgehend vermieden werden kann.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beispielsweise zunächst das Reaktionsgefäß mit einer Suspension aus Alkohol und DMC-Katalysator befüllt werden. Anschließend
30 kann der Katalysators durch Abtrennen von Wasser, z. B. durch Erhitzen und/oder Evakuieren des Reaktionsgefäßes aktiviert werden.

Anschließend wird das Reaktionsgemisch vorteilhafterweise auf Reaktionstemperatur erwärmt und ein Stickstoff-Vordruck eingestellt. Im weiteren Verlauf des Verfahrens wird beispielsweise eine Startmenge Ethylenoxid zudosiert. Nach dem Anspringen der Reaktion wird weiteres Ethylenoxid zudosiert, das Reaktionsgemisch wird gerührt, bis alles
5 Ethylenoxid abreagiert ist. Das Reaktionsgemisch kann gegebenenfalls weiter aufgearbeitet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird neben dem mindestens einen Alkylenoxid Inertgas zugegeben. Geeignete Inertgase sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung
10 beispielsweise Stickstoff, CO₂ oder Edelgase wie Argon oder Gemische davon, bevorzugt Stickstoff.

Der Partialdruck des Inertgases beträgt während der Umsetzung 0 bis 20 bar, bevorzugt 0 bis 10 bar, insbesondere 0 bis 6 bar. Bei der Ethoxylierung 1.5 bis 20 bar, bevorzugt 1.5 bis
15 10 bar, insbesondere 1.5 bis 6 bar.

Der Druck des mindestens einen Alkylenoxids beträgt während der Umsetzung 0 bis 10 bar, bevorzugt 0 bis 6 bar, insbesondere 0 bis 3 bar.

20 Erfindungsgemäß ändert sich der Druck während der Reaktion. Beim Anspringen der Reaktion fällt der Druck anfänglich etwas ab. Dies ist jedoch abhängig von der Dosiergeschwindigkeit des Alkylenoxids. Wenn ein Inertgas vorhanden ist, wird dieses bei steigendem Füllstand des Reaktors komprimiert und mindestens sein Partialdruck erhöht sich.

25

Es ist im Rahmen einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bevorzugt, dass die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Alkylenoxid-Partialdruck, insbesondere die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Ethylenoxid-Partialdruck, während der Induktionsphase bei 0 bis 20 bar, beispielsweise bei 0 bis 10 bar, insbesondere bei 1,5 bis 6,0 bar, bevorzugt bei
30 1,5 bis 5,0 bar, besonders bevorzugt bei 1,5 bis 3,0 bar liegt.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren, wobei die Umsetzung im oben definierten Temperaturbereich erfolgt und während der Induktionsphase die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Alkylenoxid-Partialdruck, insbesondere die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Ethylenoxid-Partialdruck, bei 1,5
5 bar bis 6,0 bar liegt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein Alkylenoxid, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid eingesetzt, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid,
10 Propylenoxid und Butylenoxid.

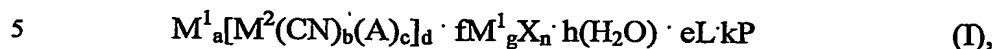
In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wobei das Alkylenoxid Ethylenoxid ist. Ebenso ist es jedoch erfindungsgemäß möglich, dass das Alkylenoxid Propylenoxid ist.

15 Aus Sicherheitsgründen sollte eine Konzentration von >40%, bevorzugt >50% Ethylenoxid in der Gasphase im Reaktor vermieden werden, da es bei hohen Konzentrationen zum spontanen EO-Zerfall und damit einer Überhitzung oder Explosion des Reaktors kommen kann. Insbesondere Ethylenoxid wird daher im Rahmen der vorliegenden Erfindung mit
20 einem Inertgas vermischt.

Neben dem mindestens einen Alkylenoxid kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch ein weiteres Alkylenoxid zugegeben werden. Vorzugsweise kann ein weiteres Alkylenoxid ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid,
25 Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid zugegeben werden. Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Propylenoxid oder Ethylenoxid mit weniger als 50 Massen-% eines weiteren Alkylenoxids eingesetzt, bevorzugt mit weniger als 25%, insbesondere weniger als 5%, besonders bevorzugt weniger als 1%. Weiterhin bevorzugt ist der Einsatz von Ethylenoxid oder Propylenoxid ohne den Zusatz weiterer Alkylenoxide.

30

Das erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Alkoxylats wird in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator durchgeführt:



in der

- M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,
- M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,
- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,
- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,
- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,

- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei $c = 0$ sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind.

10 Als organische Zusatzstoffe P sind zu nennen: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolyglycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymere, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und Glycoside.

20

Diese Katalysatoren können kristallin oder amorph sein. Für den Fall, dass k gleich null ist, sind kristalline Doppelmetallcyanid-Verbindungen bevorzugt. Im Fall, dass k größer null ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch substantiell amorphe Katalysatoren bevorzugt.

25

Von den modifizierten Katalysatoren gibt es verschiedene bevorzugte Ausführungsformen. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Katalysatoren der Formel (I), bei denen k größer null ist. Der bevorzugte Katalysator enthält dann mindestens eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, mindestens einen organischen Liganden und mindestens einen organischen Zusatzstoff P.

30

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist k gleich null, optional ist e auch gleich null und X ist ausschließlich ein Carboxylat, bevorzugt Formiat, Acetat und Propionat. Derartige Katalysatoren sind in der WO 99/16775 beschrieben. Bei dieser Ausführungsform sind kristalline Doppelmetallcyanid-Katalysatoren bevorzugt. Ferner
5 bevorzugt sind Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, wie in der WO 00/74845 beschrieben, die kristallin und plättchenförmig sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren, bei dem die als Katalysator eingesetzte Doppelmetallcyanid-Verbindung
10 kristallin ist.

Die Herstellung der modifizierten Katalysatoren erfolgt durch Vereinigung einer Metallsalz-Lösung mit einer Cyanometallat-Lösung, die optional sowohl einen organischen Liganden L als auch einen organischen Zusatzstoff P enthalten können.
15 Anschließend werden der organische Ligand und optional der organische Zusatzstoff zugegeben. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorherstellung wird zunächst eine inaktive Doppelmetallcyanid-Phase hergestellt und diese anschließend durch Umkristallisation in eine aktive Doppelmetallcyanidphase überführt, wie in der PCT/EP01/01893 beschrieben.

20 Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Katalysatoren sind f, e und k ungleich Null. Dabei handelt es sich um Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, die einen mit Wasser mischbaren organischen Ligand (im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.%) und einen organischen Zusatzstoff (im allgemeinen in Mengen von 5 bis 80
25 Gew.%) enthalten wie in der WO 98/06312 beschrieben. Die Katalysatoren können entweder unter starkem Rühren (24000U/Min mit Turrax) oder unter Rühren hergestellt werden wie in der US 5,158,922 beschrieben.

Insbesondere als Katalysator geeignet sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-
30 Verbindungen, die Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthalten. Besonders geeignet ist beispielsweise Berliner Blau.

Bevorzugt werden kristalline DMC-Verbindungen eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine kristalline DMC-Verbindung vom Zn-Co-Typ als Katalysator verwendet, der als weitere Metallsalzkomponente Zinkacetat enthält. Derartige Verbindungen kristallisieren in monokliner Struktur und weisen einen plättchenförmigen Habitus auf. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der WO 00/74845 oder der PCT/EP01/01893 beschrieben.

Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen können prinzipiell auf alle dem Fachmann bekannten Arten hergestellt werden. Beispielsweise können die DMC-Verbindungen durch direkte Fällung, „incipient wetness“-Methode, durch Herstellung einer Precursor-Phase und anschließende Umkristallisation hergestellt werden.

Die DMC-Verbindungen können als Pulver, Paste oder Suspension eingesetzt werden oder zu einem Formkörper verformt werden, in Formkörpern, Schäume oder ähnliches eingebracht werden oder auf Formkörper, Schäume oder ähnliches aufgebracht werden.

Die zur Alkoxylierung eingesetzte Katalysator-Konzentration bezogen auf das Endmengengerüst ist typischerweise kleiner als 2000 ppm (d.h. mg Katalysator pro kg Produkt), bevorzugt kleiner als 1000 ppm, insbesondere kleiner als 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner als 100 ppm, beispielsweise kleiner als 50 ppm oder kleiner als 35 ppm, insbesondere bevorzugt kleiner als 25 ppm.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, bei dem die Doppelmetallcyanid-Verbindung in einer Menge von 100 ppm oder weniger bezogen auf das Endmengengerüst eingesetzt wird.

In weiteren Ausführungsformen betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren, wobei mindestens eine der folgenden Eigenschaften erfüllt ist:

- (1) M^1 ist ausgewählt aus der Gruppe Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ;
- (2) M^2 ist ausgewählt aus der Gruppe Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} .

oder besonders bevorzugt ein Verfahren, wobei $M^1 \text{ Zn}^{2+}$ ist und $M^2 \text{ Co}^{3+}$.

Als Starter-Verbindung eignen sich alle Verbindungen, die einen aktiven Wasserstoff aufweisen. Erfindungsgemäß bevorzugt sind als Starter-Verbindungen OH-funktionelle Verbindungen.

Insbesondere bevorzugt sind als Starter-Verbindungen monofunktionelle oder polyfunktionelle Alkohole mit 2 bis 24 C-Atomen.

Als Starterverbindung können in dem erfindungsgemäßen Verfahren insbesondere monofunktionelle Alkohole mit 6 bis 18 C-Atomen eingesetzt werden, bevorzugt Alkohole mit 8 bis 15 C-Atomen, insbesondere mit 10 bis 15 C-Atomen wie beispielsweise Tridekanol oder Propylheptanol oder Gemische von C_{13} - und C_{15} -Alkoholen.

Erfindungsgemäß geeignete Alkohole sind also insbesondere Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Dekanol, Undekanol, Dodekanol, 2-Butyloctanol, Tridekanol, Tetradekanol, Pentadekanol, iso-Octanol, iso-Nonanol, iso-Dekanol, iso-Undekanol, iso-Dodekanol, iso-Tridekanol, iso-Tetradekanol, iso-Pentadekanol, bevorzugt iso-Dekanol, 2-Propylheptanol, Tridekanol, iso-Tridekanol oder Gemische aus C_{13} - bis C_{15} -Alkoholen.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch in einer bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren, bei dem die Starterverbindung ein monofunktioneller linearer oder verzweigter Alkohol mit 8 bis 15 C-Atomen ist.

Beispielsweise kann es sich bei den erfindungsgemäß als Starterverbindung eingesetzten Alkoholen um Guerbet-Alkohole handeln, insbesondere Ethylhexanol, Propylheptanol, Butyloctanol. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch in einer besonders bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren, wobei die Starterverbindung ein Guerbet-Alkohol ist.

Bei den als Starterverbindung eingesetzten Alkoholen kann es sich erfindungsgemäß auch um Gemische verschiedener Isomere handeln. Beispielsweise Propylheptanol kann

ausgehend von Valeraldehyd durch Aldolkondensation und nachfolgende Hydrierung erhalten werden. Die Herstellung von Valeraldehyd und den entsprechenden Isomeren erfolgt durch Hydroformylierung von Buten, wie beispielsweise in US 4,287,370; Beilstein E IV 1, 32 68, Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Band A1, 5 Seiten 323 und 328 f beschrieben. Die nachfolgende Aldolkondensation ist beispielsweise beschrieben in US 5,434,313 und Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Stichwort "Aldol-Addition" Seite 91. Die Hydrierung des Aldolkondensationsproduktes folgt allgemeinen Hydrierbedingungen.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher ein Verfahren, wobei die Starterverbindung 2-Propylheptanol oder ein Isomerengemisch davon ist. Unter einem Isomerengemisch von 2-Propylheptanol wird im Rahmen der vorliegenden Anmeldung die Mischung von 2-Propylheptanol mit primären aliphatischen Alkoholen der gleichen Summenformel verstanden. Bevorzugt sind dies Verbindungen, die 15 bei der Herstellung von 2-Propylheptanol als Nebenprodukte anfallen.

Des weiteren kann 2-Propylheptanol durch Kondensation von 1-Pentanol (als Mischung der entsprechenden Methylbutanole-1) in Gegenwart von KOH bei erhöhten Temperaturen hergestellt werden, siehe z.B. Marcel Guerbet, C.R. Acad Sci Paris 128, 511, 1002 (1899).

20 Des weiteren ist auf Römpp, Chemie Lexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, und die dort genannten Zitate sowie Tetrahedron, Vol. 23, Seiten 1723 bis 1733, hinzuweisen.

Weiterhin sind auch sekundäre Alkohole oder Gemische geeignet. Diese können 25 beispielsweise erhältlich sein durch die Addition von Ketonen an Aldehyde mit nachfolgender Hydrierung wie in der DE 100 35 617.6 beschrieben. Bevorzugt sind dabei Methylketone wie Aceton, Methylethylketon oder Methylisobutylketon. Geeignet sind auch Paraffin-Oxidationsprodukte, die zum Beispiel durch Bashkirov-Oxidation entstehen. Hier sind Produkte aus C₁₁- bis C₁₆-Paraffin-Gemischen, besonders Produkte aus C₁₂-14- 30 Paraffin-Gemischen, bevorzugt. Geeignete Alkohole sind auch z. B. sekundäre Alkohole, die man durch Addition von Wasser an Olefine oder durch radikalische oder sonstige Oxidation von Olefinen erhält.

Vorzugsweise wird das Alkylenoxidgemisch im Erfindungsgemäßen Verfahren in solchen Mengen eingesetzt, das der erhaltene Alkoxylierungsgrad beispielsweise im Bereich von 2 bis 20, bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 14, besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 6 liegt.

5

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch Alkoxylate, erhältlich nach einem vorstehend beschriebenen Verfahren.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Alkoxylat ein Ethoxylat. Diese Verbindungen zeichnen sich durch ein gutes Netzvermögen auf harten Oberflächen und gutes Emulgierverhalten aus.

15

Die erfindungsgemäßen Alkoxylate zeigen eine gute Netzung auf harten Oberflächen. Das vorteilhafte Netzungsverhalten der erfindungsgemäßen Gemische kann beispielsweise durch Messungen des Kontaktwinkels auf Glas, Polyethylenoxid oder Stahl ermittelt werden.

20

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Alkoxylats oder eines nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Alkoxylats als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen, insbesondere die Verwendung in Waschmitteln, Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederentfettungsmitteln, Formulierungen für die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation oder Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen.

25

30

Ferner dienen die erfindungsgemäß hergestellten Alkoxylate zur Verminderung der Grenzflächenspannung, beispielsweise in wässrigen Tensidformulierungen. Die verminderte Grenzflächenspannung kann beispielsweise durch die Pendant-Drop-Methode bestimmt werden. Hieraus ergibt sich auch eine bessere Wirkung der erfindungsgemäßen Alkoxylate als Emulgator oder Co-Emulgator. Die erfindungsgemäßen Alkoxylate können

auch zur Verminderung der Grenzflächenspannung bei kurzen Zeiten von üblicherweise unter einer Sekunde bzw. zur Beschleunigung der Einstellung der Grenzflächenspannung in wässrigen Tensidformulierungen eingesetzt werden.

- 5 Nachstehend werden bevorzugte Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Alkoxylate näher beschrieben.

Die erfindungsgemäßhergestellten Alkoxylate werden vorzugsweise in den folgenden Bereichen eingesetzt:

10

- Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen: Geeignete Tensidformulierungen, die mit den erfindungsgemäßen Alkoxylaten additiviert werden können, sind beispielsweise in Formulating Detergents and Personal Care Products von Louis Ho Tan Tai, AOCS Press, 2000 beschrieben.

15

20

25

30

Sie enthalten beispielsweise als weitere Komponenten Seife, anionische Tenside wie LAS oder Paraffinsulfonate oder FAS oder FAES, Säure wie Phosphorsäure, Amidosulfonsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Essigsäure, andere organische und anorganische Säuren, Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Isopropanol, Komplexbildner wie EDTA, NTA, MGDA, Phosphonate, Polymere wie Polyacrylate, Copolymere Maleinsäure-Acrylsäure, Alkalispender wie Hydroxide, Silicate, Carbonate, Parfümöle, Oxidationsmittel wie Perborate, Persäuren oder Trichloroisocyanursäure, Na oder K dichlorisocyanurate, Enzyme; siehe auch Milton J. Rosen, Manilal Dahanayake, Industrial Utilization of Surfactants, AOCS Press, 2000 und Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Ethylenoxidaddukte. Hier sind auch Formulierungen für die anderen genannten Anwendungen im Prinzip abgehandelt. Es kann sich um Haushaltsreiniger wie Allzweckreiniger, Geschirrspülmittel für manuelles wie automatisches Geschirrspülen, Metallentfettung, Industrielle Applikationen wie Reinigungsmittel für die Nahrungsmittelindustrie Flaschenwäsche, etc. handeln. Es kann sich auch um Druckwalzen- und Druckplattenreinigungsmittel in der Druckindustrie handeln. Geeignete weitere Inhaltsstoffe sind dem Fachmann bekannt.

- Feuchthaltemittel, insbesondere für die Druckindustrie.
- Kosmetische, pharmazeutische und Pflanzenschutzformulierungen. Geeignete Pflanzenschutzformulierungen sind beispielsweise in der EP-A-0 050 228 beschrieben. Es können für Pflanzenschutzmittel übliche weitere Inhaltsstoffe vorliegen.
- Lacke, Beschichtungsmittel, Farben, Pigmentpräparationen sowie Klebstoffe in der Lack- und Folienindustrie.
- Lederentfettungsmittel.
- Formulierungen für die Textilindustrie wie Egalisierungsmittel oder Formulierungen zur Garnreinigung.
- Faserverarbeitung und Hilfsmittel für die Papier- und Zellstoffindustrie.
- Metallverarbeitung wie Metallveredelung und Galvanobereich.
- Lebensmittelindustrie.
- Wasserbehandlung und Trinkwassergewinnung.
- Fermentation.
- Mineralverarbeitung und Staubkontrolle.
- Bauhilfsmittel.
- Emulsionspolymerisation und Herstellung von Dispersionen.
- Kühl- und Schmiermittel.

Solche Formulierungen enthalten üblicherweise Inhaltsstoffe wie Tenside, Gerüst-, Duft- und Farbstoffe, Komplexbildner, Polymere und andere Inhaltsstoffe. Typische Formulierungen sind beispielsweise in WO 01/32820 beschrieben. Weitere für unterschiedliche Anwendungen geeignete Inhaltsstoffe sind in EP-A-0 620 270, WO 95/27034, EP-A-0 681 865, EP-A-0 616 026, EP-A-0 616 028, DE-A-42 37 178 und US 5,340,495 und in Schönfeldt, s.o., beispielhaft beschrieben.

Allgemein können die erfindungsgemäß hergestellten Alkoxylate in allen Bereichen eingesetzt werden, in denen die Wirkung von grenzflächenaktiven Stoffen notwendig ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch Wasch-, Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederentfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierung, enthaltend ein erfindungsgemäßes Alkoxylat oder ein Alkoxylat erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren. Die Mittel enthalten dabei vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% der Alkoxylate.

Im folgenden soll die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert werden.

BEISPIELE

Herstellbeispiel: Katalysator

In einem Rührkessel mit einem Volumen von 30 l, ausgestattet mit einem Propellerrührer, Tauchrohr für die Dosierung, pH-Sonde und Streulicht-Sonde, wurden 16000 g wässrige Hexacyanocobaltsäure (Cobalt-Gehalt: 9 g/l) vorgelegt und unter Rühren auf 50°C erwärmt. Anschließend wurden unter Rühren mit einer Rührleistung von 0,4 W/l 9224 g wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zink-Gehalt: 2,6 Gew.-%), welche auf ebenfalls 50°C temperiert war, innerhalb von 15 Minuten zugefahren.

Zu dieser Fällsuspension wurden 351 g Pluronic® PE 6200 (BASF AG) zugesetzt und die Mischung weitere 10 Minuten gerührt.

5 Anschließend wurden weitere 3690 g wässrige Zinkacetat-Dihydrat-Lösung (Zink-Gehalt: 2,6 Gew.-%) unter Rühren mit einer Rührenergie von 1 W/l innerhalb 5 Minuten zudosiert.

Die Suspension wurde zwei Stunden nachgerührt. Der pH-Wert fiel in dieser Zeit von 4,02 auf 3,27 und blieb dann konstant. Die so erhaltene Fällsuspension wurde anschließend abfiltriert und auf dem Filter mit dem 6-fachen Kuchenvolumen an Wasser gewaschen.

10

Der feuchte Filterkuchen wurde getrocknet und mittels Spalt-Rotor-Mühle in Tridekanol® N dispergiert. Die dabei erhaltene Suspension hatte einen Multimetallcyanidgehalt von 5 Gew.-%.

15

Vergleichsbeispiel 1: Anspringverhalten

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm
20 Doppelmetallcyanid-Katalysator wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem 2-l-Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 30 g Ethylenoxid zudosiert. Es wurde die
Zeit (Induktionszeit) bestimmt vom Beginn der Dosierung bis zum Beginn der Reaktion.
25 Der Start der Reaktion ist an der damit verbundenen Wärmeentwicklung und somit Erhöhung der Temperatur der Reaktionsmischung erkennbar.

	<i>Temperatur</i>	<i>Induktionszeit</i>
	100 °C	nicht angesprungen
30	120 °C	20 min
	140 °C	5 min
	160 °C	5 min

Vergleichsbeispiel 2 (2-Propylheptanol + 8 EO bei 160 °C)

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm
5 Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 160 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur sollten unter Rühren insgesamt 704 g (16,0 Mol) Ethylenoxid zudosiert werden. Nach Zugabe von 572 g Ethylenoxid war keine ausreichende Reaktion
10 mehr feststellbar (kaum Druckabnahme, kaum Wärentwicklung).

Vergleichsbeispiel 3 (2-Propylheptanol + 1,2 PO + 6 EO bei 160 °C)

15 316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 160 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 140 g (2,4 Mol) Propylenoxid bei 160 °C zudosiert. Nach Ende
20 der PO-Dosierung rührte man noch 15 Minuten bei 160 °C. Danach sollten 528 g (12,0 Mol) Ethylenoxid zudosiert werden. Nach Zugabe von 444 g Ethylenoxid war keine ausreichende Reaktion mehr feststellbar (kaum Druckabnahme, kaum Wärentwicklung).

25

Beispiel 1 (2-Propylheptanol + 8 EO bei 140 °C)

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm
30 Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 140 °C erhitzt. Nach

Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 704 g (16,0 Mol) Ethylenoxid zudosiert. Nach beendeter Ethylenoxid-Dosierung rührte man noch 1 h bei 140 °C, kühlte danach auf 80 °C ab, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, und entleerte den Reaktor. Das Reaktionsprodukt wurde nicht filtriert und entsprach dem gewünschten Produkt.

Beispiel 2 (reines 2-Propylheptanol + 1,2 PO + 6 EO bei 140 °C)

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 140 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 140 g (2,4 Mol) Propylenoxid bei 140 °C zudosiert. Nach Ende der PO-Dosierung rührte man noch 15 Minuten bei 140 °C und begann dann mit der Dosierung von insgesamt 528 g (12,0 Mol) Ethylenoxid. Nach beendeter Ethylenoxid-Dosierung rührte man noch 1 h bei 140 °C, kühlte danach auf 80 °C ab, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, und entleerte den Reaktor. Das Reaktionsprodukt wurde nicht filtriert und entsprach dem gewünschten Produkt.

Beispiel 3 (2-Propylheptanol + 1,2 PO + 6 EO bei 140 °C und max. 2,0 bar EO-Druck)

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 140 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 140 g (2,4 Mol) Propylenoxid bei 140 °C zudosiert. Nach Ende der PO-Dosierung rührte man noch 15 Minuten bei 140 °C.

Dann stellte man einen Gesamtdruck von 2,0 bar Stickstoff (absolut) bei 140 °C ein und begann danach mit der Dosierung von insgesamt 528 g (12,0 Mol) Ethylenoxid bei einem Gesamtdruck von maximal 4,0 bar (absolut, 140 °C). Nach beendeter Ethylenoxid-Dosierung rührte man noch 1 h bei 140 °C, kühlte danach auf 80 °C ab, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, und entleerte den Reaktor. Das Reaktionsprodukt wurde nicht filtriert und entsprach dem gewünschten Produkt.

Beispiel 4 (2-Propylheptanol + 8 EO bei 150 °C und 2,25 bar EO-Druck)

10

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach ein Gesamtdruck von 2,25 bar Stickstoff (absolut) bei 150 °C eingestellt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 704 g (16,0 Mol) Ethylenoxid bei einem Gesamtdruck von maximal 4,5 bar (absolut bei 150 °C) zudosiert. Nach beendeter Ethylenoxid-Dosierung rührte man noch 1 h bei 150 °C, kühlte danach auf 80 °C ab, spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, und entleerte den Reaktor. Das Reaktionsprodukt wurde nicht filtriert und entsprach dem gewünschten Produkt.

20

Beispiel 5 (2-Propylheptanol + 0,8 PO)

316 g (2,0 Mol) 2-Propyl-Heptanol-1 (Isomerengemisch aus 87% 2-Propylheptanol-1, 11% 2-Propyl-4-methylhexanol-1, <1% 2-Propyl-5-methylhexanol-1) und 35 ppm Doppelmetallcyanid-Katalysator (bezogen auf das Produkt) wurden bei einer Temperatur von 100 °C und ca. 20 mbar für zwei Stunden in einem Druckautoklaven entwässert. Anschließend wurde dreimal mit Stickstoff gespült und danach auf 140 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden unter Rühren insgesamt 93 g (1,6 Mol) Propylenoxid bei 140 °C zudosiert. Nach Ende der PO-Dosierung rührte man noch 15 Minuten bei 140 °C,

30

spülte dreimal mit Stickstoff, evakuierte dann zum Entgasen auf 20 mbar, kühlte danach auf 80 °C ab, und entleerte den Reaktor.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-Heptanol-1):

28,6%

5

Beispiel 6 (2-Propylheptanol + 1,0 PO)

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,0 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

10

Restalkoholgehalt (2-Propyl-Heptanol-1):

24,2%

15 Beispiel 7 (2-Propylheptanol + 1,20 PO)

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,4 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C.

20 Restalkoholgehalt (2-Propyl-Heptanol-1):

20,0%

Beispiel 8 (2-Propylheptanol + 1,20 PO)

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,4 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

25

Restalkoholgehalt (2-Propyl-Heptanol-1):

19,8%

30

Beispiel 9 (2-Propylheptanol + 1,23 PO)

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,46 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C.

5

Restalkoholgehalt (2-Propyl-Heptanol-1): 20,8%

Beispiel 10 (2-Propylheptanol + 1,28 PO)

10

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,56 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-Heptanol-1): 17,7%

15

Beispiel 11 (2-Propylheptanol + 1,30 PO)

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,6 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

20

Restalkoholgehalt (2-Propyl-Heptanol-1): 17,6%

Beispiel 12 (2-Propylheptanol + 1,40 PO)

25

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,8 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

30 Restalkoholgehalt (2-Propyl-Heptanol-1): 15,8%

Beispiel 13 (2-Propylheptanol + 1,44 PO)

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 2,88 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

5

Restalkoholgehalt (2-Propyl-Heptanol-1): 14,8%

Beispiel 14 (2-Propylheptanol + 1,51 PO)

10

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 3,02 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-Heptanol-1): 15,0%

15

Beispiel 15 (2-Propylheptanol + 1,63 PO)

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 3,26 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 160 °C.

20

Restalkoholgehalt (2-Propyl-Heptanol-1): 10,1%

Beispiel 16 (2-Propylheptanol + 1,71 PO)

25

Es wurde vorgegangen wie in Beispiel 5. Allerdings gab man 3,42 Mol Propylenoxid statt 1,6 Mol zu und arbeitete bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C.

Restalkoholgehalt (2-Propyl-Heptanol-1) 10,7%

30

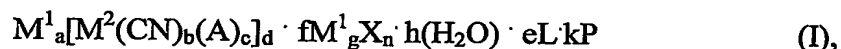
BASF Aktiengesellschaft

18. September 2002
B02/0687 IB/RI/SKo**Patentansprüche**

5

1. Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkoxylats umfassend das Inkontaktbringen mindestens eines Alkylenoxids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I:

10



15

in der

20

- M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,
- M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,
- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,
- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und

25

30

tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,

- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei $c = 0$ sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochenen oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind,

dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von 130°C bis 155°C erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der folgenden Eigenschaften erfüllt ist:

(1) M^1 ist ausgewählt aus der Gruppe Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ;

(2) M^2 ist ausgewählt aus der Gruppe Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} .

3. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass M^1 Zn^{2+} ist und M^2 Co^{3+} .

4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die als Katalysator eingesetzte Doppelmetallcyanid-Verbindung kristallin ist.

5. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Alkylenoxid Ethylenoxid ist.

5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Alkylenoxid Propylenoxid ist.

10 7. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Starterverbindung ein monofunktioneller linearer oder verzweigter Alkohol mit 8 bis 15 C-Atomen ist.

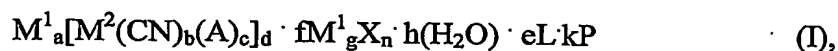
8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Starterverbindung ein Guerbet-Alkohol ist.

15 9. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Starterverbindung 2-Propylheptanol oder ein Isomerengemisch davon ist.

20 10. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Doppelmetallcyanid-Verbindung in einer Menge von 100 ppm oder weniger bezogen auf das Endmengengerüst eingesetzt wird.

25 11. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass während der Induktionsphase die Summe aus Inertgas-Partialdruck und Alkylenoxid-Partialdruck bei 1,5 bar bis 6,0 bar liegt.

30 12. Alkoxylat, erhältlich nach einem Verfahren umfassend das Inkontaktbringen mindestens eines Alkylenoxids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I:



in der

- M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,
- M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,
- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,
- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,
- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei $c = 0$ sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochenen oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,

- f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind,

wobei die Umsetzung bei einer Temperatur von 130°C bis 155°C erfolgt.

5

13. Alkoxylat nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Ethoxylat ist.

14. Verwendung eines Alkoxylats erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 oder eines Alkoxylats gemäß Anspruch 12 oder 13 als Emulgator, Schaumregler oder als Netzmittel für harte Oberflächen.

10

BASF Aktiengesellschaft

18. September 2002
B02/0687 IB/RI/SKo**Zusammenfassung**

5

10

Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung mindestens eines Alkoxylats umfassend das Inkontaktbringen mindestens eines Alkylenoxids ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Pentylenoxid und Decenoxid mit mindestens einer Starterverbindung in Gegenwart mindestens einer Doppelmetallcyanid-Verbindung, wobei die Umsetzung bei einer Temperatur von 130°C bis 155°C erfolgt, die Alkoxylate, insbesondere Ethoxylate selbst, sowie die Verwendung derartiger Ethoxylate als Emulgator, Schaumregler oder als Netzmittel für harte Oberflächen.